

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年4月15日 (15.04.2004)

PCT

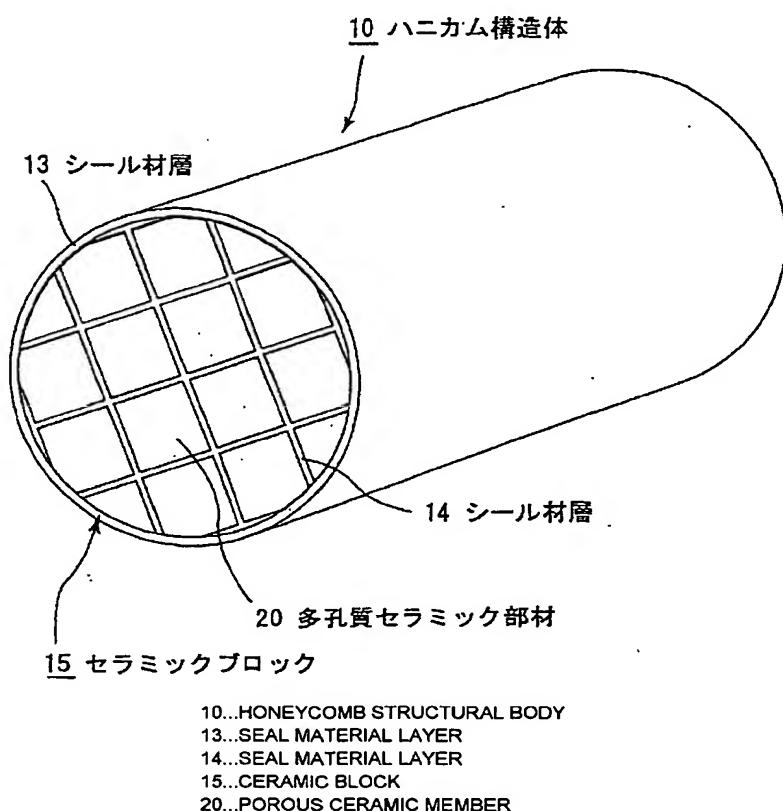
(10) 国際公開番号
WO 2004/031100 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/565, B01D 39/20, 46/00, B01J 32/00, 35/04, C04B 38/00, F01N 3/02
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012841
(22) 国際出願日: 2003年10月7日 (07.10.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-293690 2002年10月7日 (07.10.2002) JP
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒503-0917 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 国枝 雅文 (KUNIEIDA,Masafumi) [JP/JP]; 〒503-0601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP). 工藤 篤史 (KUDO,Atsushi) [JP/JP]; 〒501-0601 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社内 Gifu (JP).
(74) 代理人: 小川 順三, 外 (OGAWA,Junzo et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座2丁目8番9号木挽館銀座ビル Tokyo (JP).
(81) 指定国(国内): JP, US.
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(統葉有)

(54) Title: HONEYCOMB STRUCTURAL BODY

(54) 発明の名称: ハニカム構造体



(57) Abstract: A honeycomb structural body, comprising a ceramic block having a large number of through-holes longitudinally arranged parallel with each other through wall parts and sealed at one end parts thereof, wherein the ceramic block is formed of a composite material having ceramic particles and crystalline silicon with excellent heat conductivity, whereby not only an excellent thermal diffusivity can be provided but also an extremely less accumulation of thermal stress can be provided even if a temperature distribution at rather low temperatures is produced or a long-term cold heat cycle is repeated and, therefore, since cracking is not produced, an excellent thermal shock resistance can be provided.

(57) 要約: 多数の貫通孔が壁部を隔てて長手方向に並設され、これらの貫通孔のいずれか一方の端部を封止してなるセラミックブロックにて構成されたハニカム構造体である。このハニカム構造体は、それを構成するセラミックブロックが、熱伝導率に優れた、セラミック粒子と結晶質シリコンとからなる複合材にて形成され、熱拡散性に優れるだけでなく、比較的低温の

WO 2004/031100 A1

温度分布が生じたり、長期間の冷熱サイクルが繰り返された場合であっても、熱応力の蓄積が極めて少なく、クラックが発生する事がないので、耐熱衝撃性に優れている。

BEST AVAILABLE COPY



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ハニカム構造体

5 関連出願の記載

本出願は、2002年10月7日に出願された日本国特許出願2002-293690号を基礎出願として優先権主張する出願である。

技術分野

10 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去するフィルタや、触媒担持体等として使用されるハニカム構造体に関する。

背景技術

15 近年、バスやトラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるパティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが問題となっている。

この排気ガスを多孔質セラミックに通過させ、排気ガス中のパティキュレートを捕集して、排気ガスを浄化することができるセラミックフィルタが種々提案されている。

このようなセラミックフィルタとして、一方向に多数の貫通孔が並設され、貫通孔同士を隔てる隔壁がフィルタとして機能するように構成されたハニカムフィルタが知られている。

すなわち、上記ハニカムフィルタに形成された貫通孔は、排気ガスの入口側又は出口側の端部の一方が封止材により、所謂、市松模様となるように目封じされ、一の貫通孔に流入した排気ガスは、必ず貫通孔を隔てる隔壁を通過した後、他の貫通孔から流出するようになっており、排気ガスがこの隔壁を通過する際、パティキュレートが隔壁部分で捕捉され、排気ガスが浄化される。

このような排気ガスの浄化作用に伴い、ハニカムフィルタの貫通孔を隔てる隔壁部分には、パティキュレートが次第に堆積し、目詰まりを起こして通気を妨げるようになる。このため、上記ハニカムフィルタでは、定期的にヒータ等の加熱手段を用いて目詰まりの原因となっているパティキュレートを燃焼除去して再生する再生処理を行う必要がある。

従来、上記ハニカムフィルタとしては、炭化珪素やコーチェライトからなるものが知られているが、上記ハニカムフィルタは、パティキュレート捕集時の高温の排気ガスや再生処理時のヒータ等の加熱手段により高温に加熱されることから、より耐熱性に優れる炭化珪素からなるものが有益であると考えられて
10 いる。

このような炭化珪素からなるハニカムフィルタとして、炭化珪素粉末を原料とし、それを所定の形状に成形し、乾燥した後、焼成する（再結晶法）ことにより製造されるハニカムフィルタが、例えば、特開平6-182228号公報に開示されている。

15 また、炭化珪素等のセラミック粒子が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 及び Na_2O からなる群より選ばれるガラス質の酸化物によって結合されてなるハニカム構造体が、例えば、特開2001-199777号公報に開示されている。

さらに、炭化珪素粒子に金属珪素と有機バインダとを添加し、混合混練して
20 ハニカム状に成形した後、焼成することによって、上記炭化珪素粉末が金属珪素によって結合されてなるハニカム構造体が、例えば、特開2002-60279号公報や、特開2002-154876号公報に開示されている。

しかしながら、上記特開2001-199777号公報に開示されたハニカム構造体は、上記特開平6-182228号公報に開示されたハニカムフィルタよりも、製造コストの面においては有利であるものの、炭化珪素粒子同士を
25 ガラス質の酸化物により結合させているため、その熱伝導率が悪く、熱衝撃に弱いものであった。

また、上記特開2002-60279号公報および特開2002-154876号公報に開示されたハニカム構造体は、炭化珪素粒子同士をガラス質の酸

化物よりも熱伝導率に優れる金属珪素により結合させているため、特開2001-199777号公報に開示のハニカム構造体よりも熱伝導率に優れ、耐熱衝撃性が改善されたものであった。

しかしながら、特開2002-60279号公報および特開2002-15

5 4876号公報に開示されたハニカム構造体は、その熱伝導率が充分に高いとは言い難く、比較的低温の温度分布が生じた場合や、長期間冷熱サイクルが繰り返された場合に、熱応力が蓄積されて目視で確認できる程度のクラックが生じてしまい、未だ耐熱衝撃性に問題を有するものであった。

本発明は、従来技術が抱える上記問題を解決するためになされたものであり、

10 その目的とするところは、優れた熱伝導率を有し、比較的低温の温度分布や長期間冷熱サイクルが繰り返された場合であっても、クラックが発生することのない耐熱衝撃性に優れるハニカム構造体を提供することにある。

発明の開示

15 発明者らは、従来技術が抱える上記問題を解決するために、鋭意研究した結果、ハニカム構造体を構成する材料として、セラミック粒子と結晶質シリコンとかなる複合材、とくにセラミック粒子が結晶質シリコンを介して結合された多孔質セラミックスが効果的であることを知見し、以下ののような内容を要旨とする発明を完成するに至った。

20 すなわち、本発明は、

多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設され、これらの貫通孔のいずれか一方の端部を封止してなるセラミックブロックにて構成されたハニカム構造体において、

25 前記セラミックブロックは、セラミック粒子と結晶質シリコンとかなる複合材にて形成したことを特徴とするハニカム構造体である。

すなわち、本発明にかかるハニカム構造体は、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設され、セラミック粒子と結晶質シリコンとかなる複合材にて形成したセラミックブロックにて構成されることに特徴があり、そのセラミック

ブロックは、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された柱状のセラミック部材がシール材層を介して複数個結束されることにより構成されていてもよく（以下、前記ハニカム構造体を集合体型ハニカム構造体とも言う）、また、全体が一つのセラミックブロックとして形成されたセラミック部材から構成されてもよい（以下、前記フィルタを一体型ハニカム構造体とも言う）。

本発明にかかるハニカム構造体は、集合体型ハニカム構造体の場合には、その壁部は、セラミック部材の貫通孔を隔てる隔壁と、セラミック部材の外壁およびセラミック部材間の接着材層として機能しているシール材層とからなり、一体型ハニカム構造体の場合には、一種類の隔壁のみからなっている。

本発明において、ハニカム構造体を構成するセラミックブロックは、その一方の端部では、複数の貫通孔が封止材により封止され、他方の端部では、前記封止材により封止されていない貫通孔が封止材により封止されていることが好ましい。

その理由は、表面積を大きくした隔壁を通過させることで、パティキュレートをより薄く捕集することができ、それによって、排気ガスの通過の抵抗を減らし、圧力損失を下げることができるからである。

また、本発明において、セラミックブロックを形成する複合材は、セラミック粒子が結晶質シリコンを介して結合された多孔質セラミックスであることが好ましい。

その理由は、結晶質シリコンは、原子レベルで規則的に整列しているために、熱伝導性等が比較的に高いためであると考えられる。

また、本発明において、複合材を構成するセラミック粒子は、炭化珪素であることが好ましい。その理由は、熱伝導率が高い材料であるからである。

さらに、本発明において、複合材を構成するセラミック粒子どうしを結合する結晶質シリコンは、その結晶性が非常に高いものであり、具体的には、上記ハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク（ $2\theta = 28^\circ$ 付近）の半値幅が 0.6° 以下であることが好ましい。

本発明者らは、セラミック粒子をシリコンを介して結合させてなる多孔質セ

ラミックスから構成されるハニカム構造体の熱伝導率は、シリコンの結晶性に大きく関係しており、そのシリコンの結晶性に応じて、得られるハニカム構造体の熱伝導率が大きく変動することを見出した。

すなわち、ハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク($2\theta = 28^\circ$)

5 付近)の半値幅が 0.6° 以下となる程度に、セラミック粒子を結合するシリコンの結晶性を高めることにより、上記ハニカム構造体の熱伝導率が非常に優れたものとなる。その結果、ハニカム構造体の熱拡散性が向上し、該ハニカム構造体に温度分布が生じた場合や、冷熱サイクルが繰り返された場合であっても、熱応力の蓄積が少なく、耐熱衝撃性に優れたものとなる。

10 このような結晶質シリコンは、もともと、原料である珪素のうち結晶性の高いものを選択した上で、焼成条件を高温にして、焼成することで作製することができる。

なお、上述した特開2002-60279号公報および特開2002-15
15 4876号公報に開示された従来のハニカム構造体は、そのX線回折における
Siのピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅は、いずれも 0.6° を超えると共に、その結晶性がやや低いため、この金属珪素の結晶性の低さに起因して、従来のハニカム構造体の熱伝導率が充分に高いものとならず、またその耐熱衝撃性も充分でないと考えられる。

すなわち、上記ハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅が 0.6° を超えると、結晶質シリコンの結晶性が低くなり、該結晶質シリコンを用いたハニカム構造体の熱伝導率が充分に高いものとならず、またその耐熱衝撃性も不充分なものとなる。

本発明において、上記ハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅は、 0.1° 以上であることが好ましい。

25 その理由は、 0.1° 未満であると、上記結晶質シリコンの結晶性が高くなりすぎるため、シリコン自身の結合の安定性が高くなってしまうと考えられる。そのため、ハニカム構造体に冷熱サイクル(熱衝撃)を何度も繰り返すと、セラミック粒子と結晶質シリコンとの界面において微小クラックが発生した場合、

シリコンの結合の安定性から、界面が剥がれるようにクラックが生じやすくなつて、大きなクラックに進展しやすくなると考えられる。

また、本願発明者らは、結晶性の関係によって、フィルタのアッシュの蓄積具合にも変化が見られることを見出した。

5 ここで、アッシュとは、エンジンオイルや、燃料添加剤等から生成される無機化合物、例えば、カルシウムや、マグネシウム等を含んだリン酸塩（リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等）、硫酸塩（硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム等）、酸化鉄、酸化セリウム等である。このような無機化合物が、フィルタの隔壁表面に蓄積されたり、あるいは反応してしまうと、フィルタの細孔が埋め
10 られ、濾過の抵抗を上げることになつてしまふ。とりわけ、セラミック粒子をシリコンを介して結合させている場合、その結合箇所において反応すると、細孔がより埋められやすくなつてしまふ。

15 よって、剥離が起こりやすいほうが好ましい。ここで、結晶性を高くすると、アッシュのような無機化合物が表面に接触した場合にも、界面での反応が起
こりにくくなつてアッシュが剥がれやすくなると考えられる。

しかしながら、結晶性が高いものであると、上述したように、界面の剥離、それにしたがうクラックの進展によって、結果的にシリコン自体の結合状態が悪くなり、アッシュとの反応性を防ぐことが困難になると考へられる。

20 図面の簡単な説明

図1は、本発明のハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。

図2（a）は、図1に示したハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、図2（b）は、図2（a）に示した多孔質セラミック部材のA-A線断面図である。

25 図3（a）は、本発明のハニカム構造体の別の一例を模式的に示した斜視図であり、図3（b）は、図3（a）に示したハニカム構造体のB-B線断面図である。

図4（a）は、本発明のハニカム構造体を製造する際の封口処理の様子を模

式的に示す断面図であり、図4（b）は、その部分拡大断面図である。

図5は、本発明のハニカム構造体を製造する様子を模式的に示した側面図である。

図6は、本発明のハニカム構造体を用いた排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

図7は、実施例1に係るハニカム構造体のX線回折を示すグラフである。

図8（a）は、アッシュ耐久試験後の実施例1に係るハニカム構造体の断面を示すSEM写真（350倍、1000倍）であり、図8（b）は、比較例6に係るハニカム構造体の断面を示すSEM写真（350倍、1000倍）である。

10

発明を実施するための最良の形態

図1は、本発明のハニカム構造体の一例である集合体型ハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、図2（a）は、図1に示したハニカム構造体を構成する多孔質セラミック部材の一例を模式的に示した斜視図であり、図2（b）は、図2（a）に示した多孔質セラミック部材のA—A線断面図である。

図1および図2に示したように、本発明のハニカム構造体10では、多孔質セラミック部材20がシール材層14を介して複数個結束されて円柱状のセラミックブロック15を構成し、このセラミックブロック15の周囲には、シール材層13が形成されている。

また、角柱状の多孔質セラミック部材20では、その長手方向に多数の貫通孔21が隔壁23を介して並設されている。

本発明のハニカム構造体10を排気ガス中のパーティキュレートを捕集するためのハニカムフィルタとして使用する場合、多孔質セラミック部材20は、図2（b）に示したように、貫通孔21の端部のいずれかが封止材22により封止されていることが望ましい。

すなわち、本発明のハニカム構造体10のセラミックブロック15では、一方の端部で所定の貫通孔21が封止材22により封止され、セラミックブロッ

ク 15 の他方の端部では、封止材 22 により封止されていない貫通孔 21 が封止材 22 により封止されていることが望ましい。

この場合、一の貫通孔 21 に流入した排気ガスは、必ず貫通孔 21 を隔てる隔壁 23 を通過した後、他の貫通孔 21 から流出されるようになっており、これら 5 の貫通孔 21 どうしを隔てる隔壁 23 を粒子捕集用フィルタとして機能させることができる。

なお、セラミックブロック 15 の周囲に形成されたシール材層 13 は、本発明のハニカム構造体 10 を上記ハニカムフィルタとして使用した際に、セラミックブロック 15 の外周から排気ガスの漏れを防止するために形成されている。10 従って、本発明のハニカム構造体の用途によっては必ずしも必要でない。

また、図 3 (a) は、本発明のハニカム構造体の別の一例である一体型ハニカム構造体の具体例を模式的に示した斜視図であり、図 3 (b) は、その B-B 線断面図である。

図 3 (a) に示したように、本発明のハニカム構造体 30 は、多数の貫通孔 15 31 が壁部 33 を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミックからなる円柱状のセラミックブロック 35 により構成されている。

また、本発明のハニカム構造体 30 を排気ガス中のパーティキュレートを捕集するためのハニカムフィルタとして使用する場合、セラミックブロック 35 は、図 3 (b) に示したように、貫通孔 31 の端部のいずれかが封止材 32 により20 封止されていることが望ましい。

すなわち、本発明のハニカム構造体 30 のセラミックブロック 35 では、一方の端部で所定の貫通孔 31 が封止材 32 により封止され、セラミックブロック 35 の他方の端部では、封止材 32 により封止されていない貫通孔 31 が封止材 32 により封止されていることが望ましい。

この場合、一の貫通孔 31 に流入した排気ガスは、必ず貫通孔 31 を隔てる壁部 33 を通過した後、他の貫通孔 31 から流出されるようになっており、これら 25 の貫通孔 31 どうしを隔てる壁部 33 を粒子捕集用フィルタとして機能させることができる。

また、図3には示していないが、セラミックブロック35の周囲には、図1に示したハニカム構造体10と同様に、シール材層が形成されていてもよい。

本発明にかかるハニカム構造体において、セラミックブロックは、セラミック粒子が結晶質シリコンを介して結合されてなる多孔質セラミックから形成されれることが好ましい。

上記セラミック粒子としては、例えば、コージェライト、アルミナ、シリカ、ムライト、ジルコニア、イットリア等の酸化物セラミック、炭化珪素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック等が挙げられる。

本発明にかかるハニカム構造体が、図1に示したような集合体型ハニカム構造体である場合、上記セラミック粒子の中では、耐熱性が大きく、機械的特性および化学的安定性に優れるとともに、熱伝導率も大きい炭化珪素が望ましい。

また、本発明にかかるハニカム構造体が、図3に示したような一体型ハニカム構造体である場合、コージェライト等の酸化物セラミックが使用される。安価に製造することができるとともに、比較的熱膨張係数が小さく、例えば、本発明のハニカム構造体を上記ハニカムフィルタとして使用している途中に破壊されることはなく、また、酸化されることもないからである。

本発明にかかるハニカム構造体の熱伝導率は、上記結晶質シリコンの結晶性および使用するセラミック粒子の種類等により決定されるが、セラミック粒子として炭化物セラミックまたは窒化物セラミックを使用した場合には、その熱伝導率は、3～60W/m·Kであることが望ましく、10～40W/m·Kであることがより望ましい。

その理由は、熱伝導率が3W/m·K未満だと、熱伝導性がわるく、長手方向において温度勾配がつきやすくなつて、全体的にクラックが入りやすくなるからである。

一方、60W/m·Kを超えると、熱伝導性がよいものであるが、熱の拡散が大きくなつて温度が上がりにくくなる。また、熱の流出側で冷えやすくなつて、

流出側端部で温度勾配がつきやすくなつて、クラックが入りやすくなるからである。

また、セラミック粒子として酸化物セラミック（例えば、コーディエライト）を使用した場合には、その熱伝導率は、0.1～10W/m·Kであることが望ましく、0.3～3W/m·Kであることがより望ましい。

その理由は、熱伝導率が0.1W/m·K未満だと、熱伝導性がわるく、長手方向において温度勾配がつきやすくなつて、全体的にクラックが入りやすくなるからである。

一方、10W/m·Kを超えると、熱伝導性がよいものであるが、熱の拡散が大きくなつてなかなか温度が上がらなくなる。また、熱の流出側で冷えやすくなつて、流出側端部で温度勾配がつきやすくなつて、クラックが入りやすくなるからである。

図1および図3に示したハニカム構造体では、セラミックブロックの形状は円柱状であるが、本発明において、セラミックブロックは、柱状であれば円柱状に限定されることではなく、例えば、楕円柱状や角柱状等の形状のものであつてもよい。

また、セラミックブロックの気孔率は、20～80%程度であることが好ましい。その理由は、気孔率が20%未満であると、本発明のハニカム構造体を、上述したハニカムフィルタとして使用する場合、すぐに目詰まりを起こすことがあり、一方、気孔率が80%を超えると、セラミックブロックの強度が低下して容易に破壊されることがあるからである。

なお、上記気孔率は、例えば、水銀圧入法、アルキメデス法及び走査型電子顕微鏡(SEM)による測定等、従来公知の方法により測定することができる。

また、上記セラミックブロックの平均気孔径は、5～100μm程度であることが好ましい。その理由は、平均気孔径が5μm未満であると、本発明のハニカム構造体を上記ハニカムフィルタとして使用する場合、パティキュレートが容易に目詰まりを起こすことがあり、一方、平均気孔径が100μmを超えると、パティキュレートが気孔を通り抜けてしまい、該パティキュレートを捕集する

ことができず、フィルタとして機能できないことがあるからである。

このようなセラミックブロックを製造する際に使用するセラミック粒子の粒径としては、後の焼成工程で収縮が少ないものが好ましく、例えば、0.3～5.0 μm程度の平均粒径を有する粉末100重量部と、0.1～1.0 μm程度の平均粒径を有する粉末5～65重量部とを組み合わせたものが好ましい。

上記粒径のセラミック粒子粉末を上記配合割合で混合することで、多孔質セラミックからなるセラミックブロックを有利に製造できるからである。

本発明にかかるハニカム構造体において、セラミックブロックの貫通孔のいずれか一方の端部に封止材が充填されている場合、上記封止材は、多孔質セラミックからなるものであることが望ましい。その理由は、封止材が充填されたセラミックブロックは、多孔質セラミックからなるものであるため、上記封止材を上記セラミックブロックと同じ多孔質セラミックとして、両者の接着強度を高くすることができるとともに、封止材の気孔率を上述したセラミックブロックと同様に調整することで、上記セラミックブロックの熱膨張率と封止材の熱膨張率との整合を図ることができ、製造時や使用時の熱応力によって封止材と壁部との間に隙間が生じたり、封止材や封止材に接触する部分の壁部にクラックが発生したりすることを防止することができるからである。

上記封止材が多孔質セラミックからなる場合、その材料としては、例えば、上述したセラミックブロックを構成するセラミック粒子あるいは結晶質シリコンと同様の材料が用いられる。

本発明にかかるハニカム構造体が、図1に示した集合体型ハニカム構造体である場合、シール材層13、14は、多孔質セラミック部材20間、およびセラミックブロック15の外周に形成されている。そして、多孔質セラミック部材20間に形成されたシール材層14は、複数の多孔質セラミック部材20どうしを結束する接着剤として機能し、一方、セラミックブロック15の外周に形成されたシール材層13は、本発明にかかるハニカム構造体をハニカムフィルタとして使用する場合、本発明にかかるハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック15の外周から排気ガスが漏れ出す

ことを防止するための封止材として機能する。

上記シール材層を構成する材料としては、例えば、無機バインダ、有機バインダ、無機纖維及びまたは無機粒子からなるもの等を用いることができる。

なお、上述したように、本発明にかかるハニカム構造体において、シール材層は、多孔質セラミック部材間、およびセラミックブロックの外周に形成されているが、これらのシール材層は、同じ材料からなるものであってもよく、異なる材料からなるものであってもよい。さらに、上記シール材層が同じ材料からなるものである場合、その材料の配合比は同じものであってもよく、異なるものであってもよい。

上記シール材層を構成する無機バインダとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等を用いることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機バインダのなかでは、シリカゾルが望ましい。

上記シール材層を構成する有機バインダとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等を用いることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記有機バインダのなかでは、カルボキシメチルセルロースが望ましい。

上記シール材層を構成する無機纖維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバー等を用いることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機纖維のなかでは、シリカーアルミナファイバーが望ましい。

上記シール材層を構成する無機粒子としては、例えば、炭化物、窒化物等を用いることができ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスカ等を用いることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。上記無機粒子のなかでは、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

上記シール材層14は、緻密体からなるものであってもよく、本発明のハニカム構造体を上記ハニカムフィルタとして使用する場合、その内部への排気ガ

スの流入が可能なように、多孔質体であってもよいが、シール材層13は、緻密体からなるものであることが望ましい。シール材層13は、本発明のハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、セラミックブロック15の外周から排気ガスが漏れ出すことを防止する目的で形成されているからである。

- 5 本発明にかかるハニカム構造体は、図1～3を用いて説明したように、該ハニカム構造体を構成するセラミックブロックのいずれか一方の端部における所定の貫通孔に封止材が充填され目封じされていると、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレートを捕集する排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして好適に用いることができる。
- 10 また、本発明にかかるハニカム構造体を、上記排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして使用する場合、セラミックブロックの壁部には、ハニカムフィルタに再生処理を施す際、パティキュレートの燃焼を促進するためのPt等の触媒を担持させてもよい。

また、例えば、本発明にかかるハニカム構造体は、そのセラミックブロックにPt、Rh、Pd等の貴金属又はこれらの合金等の触媒を担持させることで、本発明のハニカム構造体を内燃機関等の熱機関やボイラー等の燃焼装置等から排出される排気ガス中のHC、CO及びNO_x等の浄化や、液体燃料又は気体燃料の改質等を行う触媒担体として使用することができる。

なお、本発明にかかるハニカム構造体を上記触媒担体として使用する場合、上記封止材は必ずしも必要でない。

以上説明したように、本発明にかかるハニカム構造体は、セラミックブロックを含んで構成されており、該セラミックブロックは、セラミック粒子が結晶質シリコンを介して結合されてなる多孔質セラミックから形成される。

なお、シリコンとセラミックは、例えば、SEMの反射電子像によって、位置を確認したり、EDSによるマッピング等でも確認できる。

上記結晶質シリコンは、その結晶性が非常に高いものであり、X線回折（JIS K0131-1996に準じて測定することが望ましい）におけるSiのピーク（ $2\theta = 28^\circ$ 付近）の半値幅が0.6°以下であるため、このよう

な結晶質シリコンを用いてなる本発明のハニカム構造体は、その熱伝導率が非常に優れたものとなる。その結果、本発明のハニカム構造体は、その熱拡散性が向上し、該ハニカム構造体に温度分布が生じた場合や、冷熱サイクルが繰り返された場合であっても、熱応力の蓄積が少ないため、容易にクラックが発生す
5 ることがなく耐熱衝撃性に優れたものとなる。

次に、本発明にかかるハニカム構造体の製造方法の一例として、セラミックブロックの所定の貫通孔の一端に封止材が充填され、目封じされた形態のハニカム構造体を製造する場合について説明する。

本発明にかかるハニカム構造体は、その構造が図3に示したように、全体が一つのセラミックブロックとして形成された一体型ハニカム構造体である場合、まず、上述したようなセラミック粒子と結晶質シリコン粉末とを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図3に示したハニカム構造体30と略同形状のセラミック成形体を作製する。

上記原料ペーストは、製造後のセラミックブロックの気孔率が、20～80%となるものであることが望ましく、例えば、セラミック粒子とシリコン粉末とからなる混合粉末にバインダ及び分散媒液を加えたものが挙げられる。

本発明のようなセラミック粒子が結晶質シリコンを介して結合されてなる多孔質セラミックからなるハニカム構造体を製造する場合、上記シリコン粉末は、単結晶シリコンのような結晶性の高いシリコンを粉碎して粉末化したもの要用
20 いることが好ましい。

上記シリコン粉末は、後述する脱脂処理後の加熱処理中に溶けてセラミック粒子の表面を濡らし、セラミック粒子どうしを結合する結合材としての役割を担う。このようなシリコンの配合量は、セラミック粒子の粒径や形状等に応じて変わるものであるが、上記混合粉末100重量部に対して、5～50重量部
25 であることが望ましい。

5重量部未満であると、シリコン粉末の配合量が少なすぎ、セラミック粒子どうしを結合する結合材として充分に機能することができず、得られるハニカム構造体（セラミックブロック）の強度が不充分となることがある。一方、5

O重量部を超えると、得られるハニカム構造体が緻密化しすぎ、気孔率が低くなり、例えば、本発明のハニカム構造体を排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして使用する場合、パティキュレート捕集中の圧力損失がすぐに高くなり、フィルタとして充分に機能することができなくなるおそれがある。

5 上記バインダとしては、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

上記分散媒液としては、例えば、ベンゼン等の有機溶媒、メタノール等のアルコール、水等が挙げられ、この分散媒液は、原料ペーストの粘度が一定範囲内となるように配合される。

上記セラミック粒子とシリコン粉末とからなる混合粉末、バインダ及び分散媒液は、アトライター等で混合し、ニーダー等で充分に混練して原料ペーストとした後、該原料ペーストを押出成形して上記セラミック成形体を作製する。

また、上記原料ペーストには、必要に応じて成形助剤を添加してもよく、その成形助剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等が用いられる。

さらに、上記原料ペーストには、必要に応じて酸化物系セラミックを成分とする微小中空球体であるバルーンや、球状アクリル粒子、グラファイト等の造孔剤を添加してもよい。

20 上記バルーンとしては、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）及びムライトバルーン等が用いられる。これらのなかでは、フライアッシュバルーンが望ましい。

そして、上記セラミック成形体を、マイクロ波乾燥機、熱風乾燥機、誘電乾燥機、減圧乾燥機、真空乾燥機及び凍結乾燥機等を用いて乾燥させてセラミック乾燥体とした後、所定の貫通孔の一端に封止材となるペーストを充填し、上記貫通孔に目封じする封口処理を施す。

図4（a）は、上記封口処理を行う際に使用する封口装置の一例を模式的に示した断面図であり、（b）は、その一部を示す部分拡大断面図である。

図4に示したように、上記封口処理で用いる封口装置100は、所定のパターンに開口部111aが形成されたマスク111が側面に設置され、その内部が封止材ペースト120で満たされた二組の密閉式の封止材吐出槽110が、マスク111が形成された側面どうしが向かい合うように配設されている。

5 このような封口装置100を用いて、上記セラミック乾燥体の封口処理を行うには、まず、セラミック乾燥体40の端面40aと、封止材吐出槽110の側面に形成されたマスク111とが当接するようにセラミック乾燥体40を封止材吐出槽110の間に固定する。

このとき、マスク111の開口部111aとセラミック乾燥体40の貫通孔10 42とは、ちょうど対向する位置関係となっている。

続いて、封止材吐出槽110に、例えば、モノポンプ等のポンプを用いて一定の圧力を加えて、封止材ペースト120をマスク111の開口部111aより吐出させ、セラミック乾燥体40の貫通孔42の端部に封止材ペースト120を侵入させることで、セラミック乾燥体40の所定の貫通孔42に、封止材15 となるペースト120を充填することができる。

なお、上記封口処理で使用する封口装置は、上述したような封口装置100に限定されることはなく、例えば、その内部に攪拌片が配設された開放式の封止材吐出槽を備え、上記攪拌片を上下方向に移動させることにより、上記封止材吐出槽に満たされたペーストを流動させ、該封止材ペーストの充填を行う方20 式であってもよい。

上記封止材ペーストとしては、例えば、上記原料ペーストと同様のものを用いることができるが、上記原料ペーストで用いた混合粉末に潤滑剤、溶剤、分散剤及びバインダを添加したものであることが望ましい。上記封口処理の途中で封止材ペースト中のセラミック粒子が沈降することを防止することができるか25 らである。

次に、上記封止材ペーストが充填されたセラミック乾燥体を150～700°C程度に加熱して、上記セラミック乾燥体に含まれるバインダを除去し、セラミック脱脂体とする脱脂処理を施す。

上記脱脂処理は、上記シリコンが溶融する温度よりも低い温度にて実施することが望ましく、また、その脱脂雰囲気は、酸化性雰囲気であってもよく、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気であってもよい。

なお、上記脱脂雰囲気は、使用するバインダの量やセラミック粒子の種類等
5 を考慮して最適な雰囲気が選択される。

次いで、上記セラミック脱脂体を1400～1600℃程度に加熱し、シリコン粉末を軟化（溶融）させ、セラミック粒子が上記シリコンを介して結合されたセラミック多孔体を製造する。

なお、上記セラミック多孔体のX線回折におけるSiのピーク（ $2\theta = 28^\circ$ 付近）の半値幅は、 0.6° を超えるものであり、その結晶性が低いものである。
10

さらに、上記セラミック多孔体を1800～2100℃程度に加熱し、上記セラミック粒子を結合しているシリコンを結晶化させ、結晶質シリコンとすることにより、多孔質セラミックからなり、その全体がひとつのセラミックブロックとして形成された本発明のハニカム構造体（セラミックブロック）を製造することができる。
15

なお、このようにして製造したハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク（ $2\theta = 28^\circ$ 付近）の半値幅は、 0.6° 以下となり、その結晶性が非常に高いものとなる。

20 また、セラミック粒子が、X線回折におけるSiのピークの半値幅が 0.6° を超えるような結晶性の低いシリコンで結合されたハニカム構造体を製造する場合には、上述したシリコン粉末としてアモルファスシリコンのような結晶性の低いものを用い、1400～1600℃の温度範囲で加熱し、上記シリコンを介してセラミック粒子を結合する方法をとることが好ましい。

25 上記製造した本発明にかかるハニカム構造体は、セラミックブロックの所定の貫通孔の一端に封止材が充填され、目封じされた構造であり、上述した排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして好適に用いることができる。

また、この場合、上記セラミックブロックの壁部には、ハニカムフィルタに

再生処理を施す際、パティキュレートの燃焼を促進するためのPt等の触媒を担持させてもよい。

なお、本発明のハニカム構造体を内燃機関等の熱機関やボイラー等の燃焼装置等から排出される排気ガス中のHC、CO及びNO_x等の浄化や、液体燃料又は气体燃料の改質等を行う触媒担体として使用する場合、上記セラミックブロックの壁部にPt、Rh、Pd等の貴金属又はこれらの合金等の触媒を担持させればよい。この場合、上述した封止材を充填する封口処理は必ずしも必要でない。

本発明にかかるハニカム構造体は、その構造が図1に示したように、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成された集合体型ハニカム構造体である場合、まず、上述したセラミック粒子とシリコンとを主成分とする原料ペーストを用いて押出成形を行い、図2に示した多孔質セラミック部材20のような形状の生成形体を作製する。

なお、上記原料ペーストは、上述した一体型ハニカム構造体において説明した原料ペーストと同様のものを用いることができる。

次に、上記生成形体を、マイクロ波乾燥機等を用いて乾燥させて乾燥体とした後、該乾燥体の所定の貫通孔の一端に封止材となる封止材ペーストを充填し、上記貫通孔を目封じする封口処理を施す。

なお、上記封止材ペーストは、上述した一体型ハニカム構造体において説明した封止材ペーストと同様のものを用いることができ、上記封口処理は、封止材ペーストを充填する対象が異なるほかは、上述した一体型ハニカム構造体の場合と同様の方法を用いることができる。

次に、上記封口処理を施した乾燥体に、上述した一体型ハニカム構造体と同様の条件で脱脂処理を施してセラミック多孔体を製造し、さらに、上記一体型ハニカム構造体と同様の条件で加熱し、焼成を行うことにより、複数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された多孔質セラミック部材を製造することができる。

次に、図5に示したように、多孔質セラミック部材20が斜めに傾斜した状

態で積み上げることができるように、上部の断面がV字形状に構成された台50の上に、多孔質セラミック部材20を傾斜した状態で載置した後、上側を向いた2つの側面20a、20bに、シール材層14となるシール材ペーストを均一な厚さで塗布してシール材ペースト層51を形成し、このシール材ペースト層51の上に、順次他の多孔質セラミック部材20を積層する工程を繰り返し、所定の大きさの角柱状の多孔質セラミック部材20の積層体を作製する。

なお、上記シール材ペーストを構成する材料としては、本発明にかかるハニカム構造体を説明する際に述べたので、ここではその説明を省略する。

次に、この多孔質セラミック部材20の積層体を加熱してシール材ペースト層51を乾燥、固化させてシール材層14とし、その後、例えば、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を図1に示したような形状に切削することで、セラミックブロック15を作製する。

そして、セラミックブロック15の外周に上記シール材ペーストを用いてシール材層13を形成することで、多孔質セラミック部材がシール材層を介して複数個結束されて構成された本発明にかかるハニカム構造体を製造することができる。

上記製造した本発明にかかるハニカム構造体は、セラミックブロック（多孔質セラミック部材）の所定の貫通孔の一端に封止材が充填され、目封じされたものであり、上述した排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして好適に用いることができる。また、この場合、上記セラミックブロックの壁部（多孔質セラミック部材の隔壁）には、ハニカムフィルタに再生処理を施す際、パティキュレートの燃焼を促進するためのPt等の触媒を担持させてもよい。

なお、本発明のハニカム構造体を内燃機関等の熱機関やボイラー等の燃焼装置等から排出される排気ガス中のHC、CO及びNO_x等の浄化や、液体燃料又は气体燃料の改質等を行う触媒担体として使用する場合、上記セラミックブロックの壁部にPt、Rh、Pd等の貴金属又はこれらの合金等の触媒を担持せねばよい。この場合、上述した封止材を充填する封口処理は必ずしも必要でない。

次に、本発明にかかるハニカム構造体を用いた排気ガス浄化装置について説明する。

本発明にかかるハニカム構造体を排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして使用する場合、図6に示したような車両の排気ガス浄化装置内に設置することが望ましい。

図6は、本発明にかかるハニカム構造体（ハニカムフィルタ）が設置された車両の排気ガス浄化装置の一例を模式的に示した断面図である。

図6に示したように、排気ガス浄化装置600は、主として、本発明にかかるハニカムフィルタ60と、そのハニカムフィルタ60の外方を覆うケーシング630と、ハニカムフィルタ60とケーシング630との間に配置された保持シール材620と、ハニカムフィルタ60の排気ガス流入側に設けられた加熱手段610とから構成されている。

前記ケーシング630の排気ガスが導入される側の端部には、エンジン等の内燃機関に連結された導入管640が接続されており、ケーシング630の他端部には、外部に連結された排出管650が接続されている。なお、図6中、矢印は排気ガスの流れを示している。

また、図6において、ハニカムフィルタ60の構造は、図1に示したハニカム構造体10と同様であってもよく、図3に示したハニカム構造体30と同様であってもよい。

このような構成からなる排気ガス浄化装置600では、エンジン等の内燃機関から排出された排気ガスは、導入管640を通ってケーシング630内に導入され、ハニカムフィルタ60の貫通孔から壁部（隔壁）を通過してこの壁部（隔壁）でパティキュレートが捕集されて浄化された後、排出管650を通して外部へ排出されることとなる。

そして、ハニカムフィルタ60の壁部（隔壁）に大量のパティキュレートが堆積し、圧損が高くなると、ハニカムフィルタ60の再生処理が行われる。

その再生処理では、加熱手段610を用いて加熱されたガスをハニカムフィルタ60の貫通孔の内部へ流入させて、ハニカムフィルタ60を加熱し、その

加熱によって壁部（隔壁）に堆積したパティキュレートが燃焼除去される。

また、ポストインジェクション方式を用いてパティキュレートを燃焼除去してもよい。

また、ハニカムフィルタ 60 の壁部（隔壁）に、パティキュレートの燃焼を 5 促進するための Pt 等の触媒を担持させた場合、パティキュレートの燃焼温度が低下するため、加熱手段 610 によるハニカムフィルタ 60 の加熱温度を低くすることができ、場合によっては、加熱手段 610 による加熱を不要とすることができる。

【実施例】

10 (実施例 1)

(1) 平均粒径 30 μm の α 型炭化珪素粉末 80 重量%と、平均粒径 4 μm の单結晶シリコン粉末（後述する方法によって測定した X 線回折における Si のピーク ($2\theta = 28^\circ$ 付近) の半値幅は 0.6°）20 重量%とを湿式混合し、得られた混合粉末 100 重量部に対して、有機バインダ（メチルセルロース） 15 を 6 重量部、界面活性剤（オレイン酸）を 2.5 重量部、水を 24 重量部加えて混練して原料ペーストを調製した。

次いで、上記原料ペーストを押出成形機に充填し、押出速度 10 cm/分にて図 2 に示した多孔質セラミック部材 30 と略同形状の生成形体を作製した。

上記生成形体をマイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成の封止材ペーストを所定の貫通孔の一端に充填し、その後、再び乾燥機を用いて乾燥させ、さらに酸化雰囲気下 550°C で 3 時間脱脂してセラミック脱脂体を得た。

上記セラミック脱脂体をアルゴン雰囲気下 1400°C、2 時間の条件で加熱し、单結晶シリコンを溶融させて炭化珪素粒子をシリコンで接合させた。

その後、常圧のアルゴン雰囲気下 2150°C、2 時間で焼成処理を行うことにより、上記シリコンを結晶化し、気孔率が 45%、平均気孔径が 10 μm 、その大きさが 34.3 mm × 34.3 mm × 25.4 mm の多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 繊維長0.2mmのアルミナファイバー30重量%、平均粒径0.6μmの炭化珪素粒子21重量%、シリカゾル15重量%、カルボキシメチルセルロース5.6重量%、及び、水28.4重量%を含む耐熱性のシール材ペーストを用いて上記多孔質セラミック部材を、図5を用いて説明した方法により多5数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、直徑が165mmで円柱形状のセラミックブロックを作製した。

このとき、上記多孔質セラミック部材を結束するシール材層の厚さが1.0mmとなるように調整した。

次いで、無機繊維としてアルミナシリケートからなるセラミックファイバー10(ショット含有率：3%、繊維長：0.1～100mm)23.3重量%、無機粒子として平均粒径0.3μmの炭化珪素粉末30.2重量%、無機バインダとしてシリカゾル(ゾル中のSiO₂の含有率：30重量%)7重量%、有機バインダとしてカルボキシメチルセルロース0.5重量%及び水39重量%を混合、混練してシール材ペーストを調製した。

15 上記シール材ペーストを用いて、上記セラミックブロックの外周部に厚さ1.0mmのシール材ペースト層を形成した。そして、このシール材ペースト層を120°Cで乾燥して、円柱形状で排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

(実施例2)

20 (1) 炭化珪素粒子をシリコンを介して結合させた後の焼成条件を2200°C、2時間としたほかは、実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 上記(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例1の(2)と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

(実施例3)

(1) 炭化珪素粒子をシリコンを介して結合させた後の焼成条件を2200°C、3時間としたほかは、実施例1の(1)と同様にして多孔質セラミック部材を

製造した。

(2) 上記(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例1の(2)と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

5 (比較例1)

(1) 単結晶シリコンに代えてアモルファスシリコン(Siのピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅は 1.5°)を用いたほかは、実施例1の(1)と同様にしてセラミック脱脂体を製造し、該セラミック脱脂体を 1600°C 、3時間の条件で加熱し、上記アモルファスシリコンの粉末を溶融させ、炭化珪素粒子をシリコンを介して接合させることで多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 上記(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例1の(2)と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

(比較例2)

15 (1) 単結晶シリコンに代えてアモルファスシリコン(Siのピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅は 1.6°)を用いたほかは、実施例1の(1)と同様にしてセラミック脱脂体を製造し、該セラミック脱脂体を 1500°C 、2時間の条件で加熱し、上記アモルファスシリコンの粉末を溶融させ、炭化珪素粒子をシリコンを介して結合させることで多孔質セラミック部材を製造した。

20 (2) 上記(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例1の(2)と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

(比較例3)

(1) 単結晶シリコンに代えて金属シリコン(Siのピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅は 0.9°)を用いたほかは、実施例1の(1)と同様にしてセラミック脱脂体を製造し、該セラミック脱脂体を 1600°C 、3時間の条件で加熱し、上記金属シリコンの粉末を溶融させ、炭化珪素粒子をシリコンを介して結合させることで多孔質セラミック部材を製造した。

(2) 上記(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例1の(2)と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

(比較例4)

- 5 (1) 単結晶シリコンに代えて金属シリコン(Siのピーク($2\theta = 28^\circ$ 附近)の半値幅は 0.9°)を用いたほかは、実施例1の(1)と同様にしてセラミック脱脂体を製造し、該セラミック脱脂体を 1500°C 、2時間の条件で加熱し、上記金属シリコンの粉末を溶融させ、炭化珪素粒子をシリコンを介して結合させることで多孔質セラミック部材を製造した。
- 10 (2) 上記(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例1の(2)と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

(比較例5)

- 15 (1) 単結晶シリコンに代えて金属シリコン(Siのピーク($2\theta = 28^\circ$ 附近)の半値幅は 0.6°)を用いたほかは、実施例1の(1)と同様にしてセラミック脱脂体を製造し、該セラミック脱脂体を 1500°C 、2時間の条件で加熱し、上記金属シリコンの粉末を溶融させ、炭化珪素粒子をシリコンを介して結合させることで多孔質セラミック部材を製造した。

- 20 (2) 上記(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例1の(2)と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

(比較例6)

- 25 (1) 単結晶シリコンに代えて金属シリコン(Siのピーク($2\theta = 28^\circ$ 附近)の半値幅は 0.6°)を用いたほかは、実施例1の(1)と同様にしてセラミック脱脂体を製造し、該セラミック脱脂体を 1800°C 、2時間の条件で加熱し、上記金属シリコンの粉末を溶融させ、炭化珪素粒子をシリコンを介して結合させることで多孔質セラミック部材を製造した。

- (2) 上記(1)で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例1

の（2）と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

（試験例 1）

（1）炭化珪素粒子をシリコンで接合させた後の焼成条件を 2250°C、3 時間としたほかは、実施例 1 の（1）と同様にして多孔質セラミック部材を製造した。

（2）上記（1）で製造した多孔質セラミック部材を用いたほかは、実施例 1 の（2）と同様にして排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体を製造した。

10 （実施例 4）

（1）平均粒径 30 μm のアルミナ粉末 80 重量% と、平均粒径 4 μm の単結晶シリコン粉末（半値幅は 0.6°）20 重量% とを湿式混合し、得られた混合粉末 100 重量部に対して、有機バインダ（メチルセルロース）を 6 重量部、界面活性剤（オレイン酸）を 2.5 重量部、水を 24 重量部加えて混練して原 15 料ペーストを調製した。

次いで、上記原料ペーストを押出成形機に充填し、押出速度 10 cm/分にて図 3 に示した多孔質セラミック部材 30 と略同形状の生成形体を作製した。

上記生成形体をマイクロ波乾燥機を用いて乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成の封止材ペーストを所定の貫通孔の一端に充 20 填し、その後、再び乾燥機を用いて乾燥させ、さらに酸化雰囲気下 550°C で 3 時間脱脂してセラミック脱脂体を得た。

上記セラミック脱脂体をアルゴン雰囲気下 1400°C、2 時間の条件で加熱し、単結晶シリコンを溶融させて炭化珪素粒子をシリコンで接合させた。

その後、常圧のアルゴン雰囲気下 2000°C、1 時間で焼成処理を行うこと 25 により、上記シリコンを結晶化し、気孔率が 45%、平均気孔径が 10 μm、その大きさが、直径 144 mm、長さ 254 mm の円柱形状の多孔質セラミック部材を製造した。これを、排気ガス浄化用ハニカムフィルタとして機能するハニカム構造体とした。

(実施例 5)

(1) アルミナ粒子をシリコンを介して結合させた後の焼成条件を 2010°C、2 時間としたほかは、実施例 4 の(1)と同様にして多孔質セラミック部材(ハニカム構造体)を製造した。

5 (実施例 6)

(1) アルミナ粒子をシリコンを介して結合させた後の焼成条件を 2040°C、2 時間としたほかは、実施例 4 の(1)と同様にして多孔質セラミック部材(ハニカム構造体)を製造した。

(比較例 7)

10 (1) 単結晶シリコンに代えてアモルファスシリコン(Si のピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅は 1.5°)を用いたほかは、実施例 4 と同様にしてセラミック脱脂体を製造し、該セラミック脱脂体を 1600°C、3 時間の条件で加熱し、上記アモルファスシリコンの粉末を溶融させ、アルミナ粒子をシリコンを介して接合させることで多孔質セラミック部材(ハニカム構造体)を製造

15 した。

(比較例 8)

20 (1) 単結晶シリコンに代えてアモルファスシリコン(Si のピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅は 1.6°)を用いたほかは、実施例 4 と同様にしてセラミック脱脂体を製造し、該セラミック脱脂体を 1500°C、2 時間の条件で加熱し、上記アモルファスシリコンの粉末を溶融させ、アルミナ粒子をシリコンを介して結合させることで多孔質セラミック部材(ハニカム構造体)を製造

した。

(比較例 9)

25 (1) 単結晶シリコンに代えて金属シリコン(Si のピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅は 0.9°)を用いたほかは、実施例 4 と同様にしてセラミック脱脂体を製造し、該セラミック脱脂体を 1600°C、3 時間の条件で加熱し、上記金属シリコンの粉末を溶融させ、アルミナ粒子をシリコンを介して結合させることで多孔質セラミック部材(ハニカム構造体)を製造した。

(比較例 1 〇)

(1) 単結晶シリコンに代えて金属シリコン (Si のピーク ($2\theta = 28^\circ$ 附近) の半値幅は 0.9°) を用いたほかは、実施例 4 と同様にしてセラミック脱脂体を製造し、該セラミック脱脂体を 1500°C 、2 時間の条件で加熱し、上記金属シリコンの粉末を溶融させ、アルミナ粒子をシリコンを介して結合させることで多孔質セラミック部材 (ハニカム構造体) を製造した。

(比較例 1 1)

(1) 単結晶シリコンに代えて金属シリコン (Si のピーク ($2\theta = 28^\circ$ 附近) の半値幅は 0.6°) を用いたほかは、実施例 4 と同様にしてセラミック脱脂体を製造し、該セラミック脱脂体を 1500°C 、2 時間の条件で加熱し、上記金属シリコンの粉末を溶融させ、アルミナ粒子をシリコンを介して結合させることで多孔質セラミック部材 (ハニカム構造体) を製造した。

(比較例 1 2)

(1) 単結晶シリコンに代えて金属シリコン (Si のピーク ($2\theta = 28^\circ$ 附近) の半値幅は 0.6°) を用いたほかは、実施例 4 と同様にしてセラミック脱脂体を製造し、該セラミック脱脂体を 1800°C 、2 時間の条件で加熱し、上記金属シリコンの粉末を溶融させ、アルミナ粒子をシリコンを介して結合させることで多孔質セラミック部材 (ハニカム構造体) を製造した。

(試験例 2)

(1) アルミナ粒子をシリコンで接合させた後の焼成条件を 2040°C 、3 時間としたほかは、実施例 4 と同様にして多孔質セラミック部材 (ハニカム構造体) を製造した。

以上説明したような実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 1 2 および試験例 1 ~ 2 にかかるハニカム構造体について、以下の (A) ~ (C) のような評価試験を行った。

25 (A) 炭化珪素粒子を接合するシリコンの結晶性の評価試験

上記実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 1 2 及び試験例 1 ~ 2 に係るハニカム構造体 (及びシリコン原料) の X 線回折における Si のピーク ($2\theta = 28^\circ$ 附近) の半値幅を測定した。その結果を下記の表 1 に示した。

この分析測定に用いた X 線回折装置は、理学電気社製のリガク RINT-2500 を用いた。X 線管回折の光源は、CuK α 1 とし、測定方法としては、先ず、試料を粉碎・均一化してガラス製の試料ホルダーに充填し、この試料が充填された試料ホルダーをゴニオメーターの試料台にセットし、次に、X 線球管に冷却水を流して装置の電源を入れ、電圧を徐々に上げて 40 kV とし、電流調節つまみを回して 30 mA に設定した。その後、各条件を設定して測定を行った。

なお、X 線回折の測定条件は次のとおりとした。発散スリット：0. 5°、発散縦制限スリット：10 mm、散乱スリット：0. 5°、受光スリット：0. 3 mm、モノクロ受光スリット：0. 8 mm、走査モード：連続、走査速度：5. 00 10° / 分、ステップ：0. 01°、走査範囲：10. 000° ~ 60. 000°、モノクロメータ：カウンタモノクロメータ使用、光学系：集中光学系とした。

(B) 耐熱衝撃性の評価試験 (1)

上記実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 12 及び試験例 1 ~ 2 に係るハニカム構造体を電気炉に入れ、800°C に、昇温スピード 10°C / 分でゆっくり加熱し、30 分保持した後に、低い温度に急激に冷やすことで温度分布を発生させ、目視でクラックが生じる温度差を測定した

なお、温度差は、フィルタの軸線（中心軸）から外向き方向に 5 mm の箇所で、フィルタの軸線方向（長さ 254 mm）の片側端面から、10 mm、125 mm、240 mm に位置する 3 箇所で測定した値のうち、最も高い温度差とした。

20 その結果を下記の表 1 に示した。

(C) 耐熱衝撃性の評価試験 (2)

実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 12 及び試験例 1 ~ 2 に係るハニカム構造体をエンジンの排気通路に配設した図 6 に示したような排気ガス浄化装置に設置し、上記エンジンを回転数 3000 rpm、トルク 50 Nm で所定の時間運転し、25 パティキュレートを (8 g / L) 捕集した後、再生処理を繰り返して行い、ハニカム構造体に目視でクラックが発生するか否かを調査した。

その結果を下記の表 1 に示した。

【表1】

複合材の組成	セラミックブロックの形状	原料Siの半価幅(°)	焼成温度(°C)	加熱時間(時間)	焼成体の半価幅(°)	耐熱衝撃試験(2)		アッシュ蓄積度	アッシュ反応性の有無
						(1)(°C)	5回目後のクラックの有無		
実施例1	SiC+Si	図1	0.6	2150	2	0.6	110	無	0.83 無
実施例2	SiC+Si	図1	0.6	2200	2	0.3	140	無	0.93 無
実施例3	SiC+Si	図1	0.6	2200	3	0.1	120	無	0.8 無
比較例1	SiC+Si	図1	1.5	1600	3	0.7	60	有	0.6 有
比較例2	SiC+Si	図1	1.6	1500	2	0.8	30	有	0.5 有
比較例3	SiC+Si	図1	0.9	1600	3	0.75	60	有	0.7 有
比較例4	SiC+Si	図1	0.9	1500	2	0.85	30	有	0.45 有
比較例5	SiC+Si	図1	0.6	1500	2	0.65	80	有	0.72 有
比較例6	SiC+Si	図1	0.6	1800	3	0.7	70	有	0.56 有
試験例1	SiC+Si	図1	0.6	2250	2	0.05	110	無	やや有り 少しあり
実施例4	Alミナ+Si	図3	0.6	2000	1	0.6	90	無	0.8 無
実施例5	Alミナ+Si	図3	0.6	2010	2	0.3	95	無	0.9 無
実施例6	Alミナ+Si	図3	0.6	2040	2	0.1	93	無	0.77 無
比較例7	Alミナ+Si	図3	1.5	1600	3	0.7	55	有	0.57 有
比較例8	Alミナ+Si	図3	1.6	1500	2	0.8	55	有	0.48 有
比較例9	Alミナ+Si	図3	0.9	1600	3	0.75	73	有	0.67 有
比較例10	Alミナ+Si	図3	0.9	1500	2	0.85	24	有	0.43 有
比較例11	Alミナ+Si	図3	0.6	1500	2	0.65	65	有	0.69 有
比較例12	Alミナ+Si	図3	0.6	1800	3	0.7	70	有	0.53 有
試験例2	Alミナ+Si	図3	0.6	2040	3	0.05	90	無	やや有り 少しあり

表1に示した結果から明らかなように、実施例にかかるハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅は、0.1~0.6°であり、いずれも0.6°以下となっており、結晶性が非常に高いものであることがわかった。

5 なお、図7に実施例1にかかるハニカム構造体のX線回折のグラフを示すが、図7に示したように、実施例1にかかるハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅が0.6°であることがわかる。

一方、比較例にかかるハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅は、0.7~0.85°であり、いずれも0.6°を超えるものであり、結晶性がやや低いものであることがわかった。

比較例5、6のように、単純にセラミックと金属シリコンを低温(1500~1800°C)で焼成したからといって、必ずしも半値幅の低いものを作製できるというものではない。

15 また、試験例1にかかるハニカム構造体のX線回折におけるSiのピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅は、0.05°であり、その結晶性が極めて高いものであることがわかった。

また、耐熱衝撃性試験(1)の結果より、実施例および試験例にかかるハニカム構造体は、炭化珪素粒子が結晶質シリコンを介して結合されてなる複合材から形成した場合は、クラックが発生する温度差が110~140°Cといずれも100°Cを超えるものであった。一方、比較例にかかるハニカム構造体は、クラックが発生する温度差が30~80°Cであった。

20 また、実施例および試験例にかかるハニカム構造体が、アルミナ粒子が結晶質シリコンを介して結合されてなる複合材から形成した場合は、クラックが発生する温度差が90~95°Cであり、いずれも90°Cを超えている。一方、比較例にかかるハニカム構造体は、クラックが発生する温度差が、24~73°Cである。

さらに、耐熱衝撃性試験(2)の結果より、実施例にかかるハニカム構造体は、パティキュレートの捕集と再生処理とを100回繰り返してもクラックが発生

していなかった。一方、比較例にかかるハニカム構造体は、パティキュレートの捕集と再生処理とを5回繰り返した時点でクラックが発生した。また、試験例1にかかるハニカム構造体は、パティキュレートの捕集と再生処理とを5回繰り返した時点では、クラックは発生していなかったが、100回繰り返した5時時点でクラックが発生した。

上記耐熱衝撃性試験(1)および(2)の結果より、実施例にかかるハニカム構造体は、非常に優れた耐熱衝撃性を備えており、比較例にかかるハニカム構造体は、その耐熱衝撃性が劣るものであることが確認された。

また、試験例1の結果より、炭化珪素粒子を結合するシリコンの結晶性が0.10¹未満と極めて高くなると、耐熱衝撃性試験(1)の結果より、温度差に起因するクラックは発生しにくくなるものの、耐熱衝撃性試験(2)の結果より、冷熱サイクルに対する耐熱衝撃性は、実施例に係るハニカム構造体よりも劣るものとなることがわかった。

(D) 排気ガス浄化装置の再生試験(アッシュの蓄積の試験)

15 次に、上記実施例1～4および比較例1～6に係るハニカム構造体を、排気ガス浄化装置のハニカムフィルタとして用い、(C)と同様の条件にて、パティキュレートの捕集と再生処理を繰り返すサイクル試験を行ない、そのサイクル試験後のアッシュの厚みを測定すると共に、アッシュの反応性の有無を目視で確認した。

20 (1)まず、各実施例および比較例にかかるハニカム構造体を順次、図6に示す排気ガス浄化装置内に設置し、エンジンを回転数3000rpm、トルク50Nmで所定時間だけ運転させて、パティキュレートを(8g/L)捕集した後、再生処理を100回繰り返して行なった。

(2) このサイクル試験の後、全てのハニカムフィルタを切り出し、フィルタの軸線(中心点)から外向き方向に5mmの箇所で、フィルタの軸線方向(長さ254mm)の流入側端面から、125mm、240mmの距離にある2つの断面箇所において、アッシュの厚みを測定してその結果を、表1に記載する。

以上の試験の結果より、実施例にかかるハニカム構造体は、パティキュレー

トの捕集と再生処理とを100回繰り返した場合のアッシュは、反応が起こりにくくて剥離しやすく後ろの方に蓄積されていた。一方、比較例、試験例にかかるハニカム構造体は、アッシュが後ろの方に蓄積されにくいものであった。

なお、このサイクル試験の後、実施例1および比較例6にかかるハニカムフィルタの中央部を切り出し、洗浄して、その断片を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて表面観察(350倍、1000倍)した結果を、それぞれ図8(a)および図8(b)に示す。

これらのSEM写真からわかるように、実施例にかかるハニカムフィルタでは、結晶質シリコンを介して結合されたセラミック粒子間に多くの気孔が認められるが、比較例にかかるハニカムフィルタでは、セラミック粒子間には僅かの気孔しか認められない。すなわち、比較例にかかるハニカムフィルタでは、セラミック粒子間の隙間が反応層によって埋められたものと考えられる。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明にかかるハニカム構造体は、それを構成するセラミックブロックを、セラミック粒子と結晶質シリコンからなる、優れた熱伝導性を有する複合材から構成したので、熱拡散性に優れると共に、温度分布や冷熱サイクルが繰り返された場合であっても、熱応力が蓄積され難いので、耐熱衝撃性に優れたものとなる。このハニカム構造体は、セラミックブロックに、必要に応じてPt、Rh、Pd等の貴金属又はこれらの合金等の触媒を担持させることで、内燃機関等の熱機関やボイラー等の燃焼装置等から排出される排気ガス中のHC、CO及びNO_x等の浄化用フィルタとして、もしくは液体燃料または气体燃料の改質等を行う触媒担体として使用することができる。

請求の範囲

1. 多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設され、これらの貫通孔のいずれか一方の端部を封止してなるセラミックブロックにて構成されたハニカム構造体において、

前記セラミックブロックは、セラミック粒子と結晶質シリコンとからなる複合材にて形成したことを特徴とするハニカム構造体。

2. 前記セラミックブロックは、多数の貫通孔が隔壁を隔てて長手方向に並設された角柱状のセラミック部材がシール材層を介して複数個結束されたものであることを特徴とする請求項1に記載のハニカム構造体。

3. 前記セラミックブロックは、その一方の端部では、複数の貫通孔が封止材により封止され、他方の端部では、前記封止材により封止されていない貫通孔が封止材により封止されていることを特徴とする請求項1または2に記載のハニカム構造体。

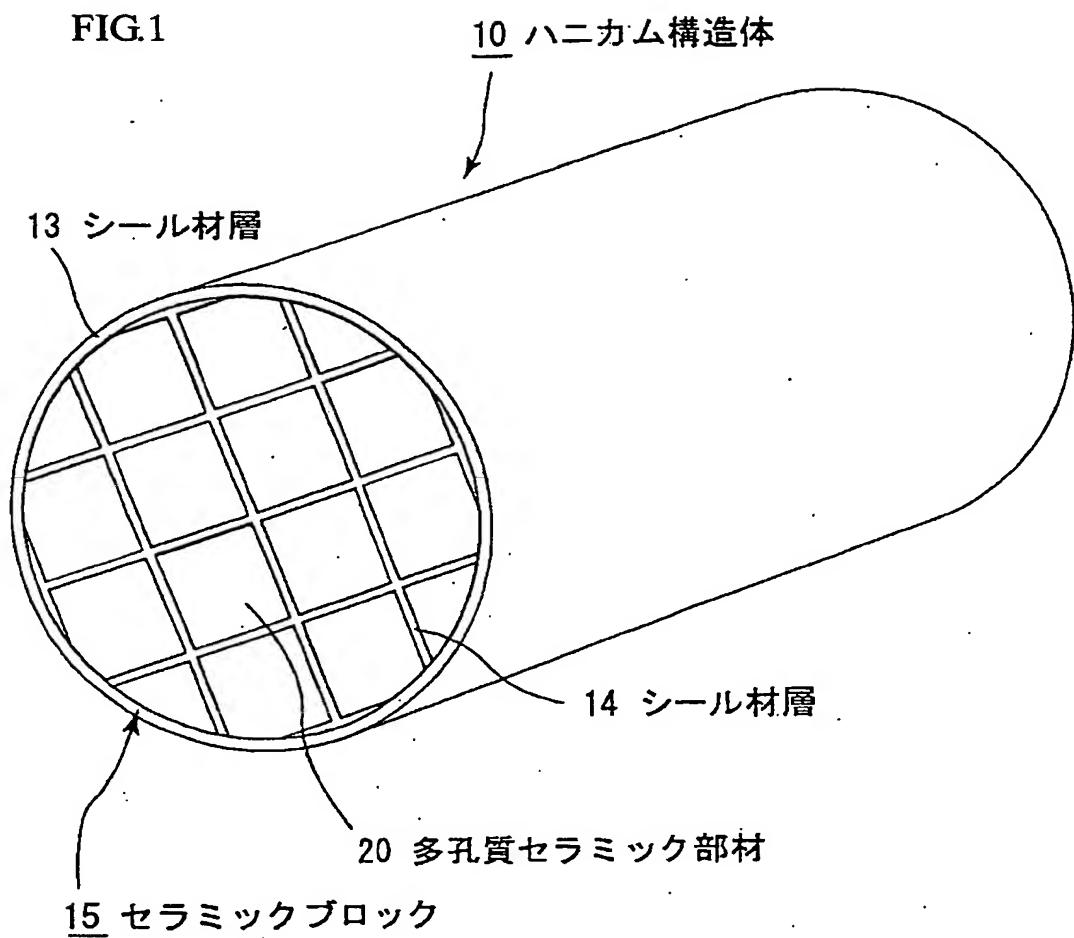
4. 前記複合材は、セラミック粒子が結晶質シリコンを介して結合された多孔質セラミックスであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のハニカム構造体。

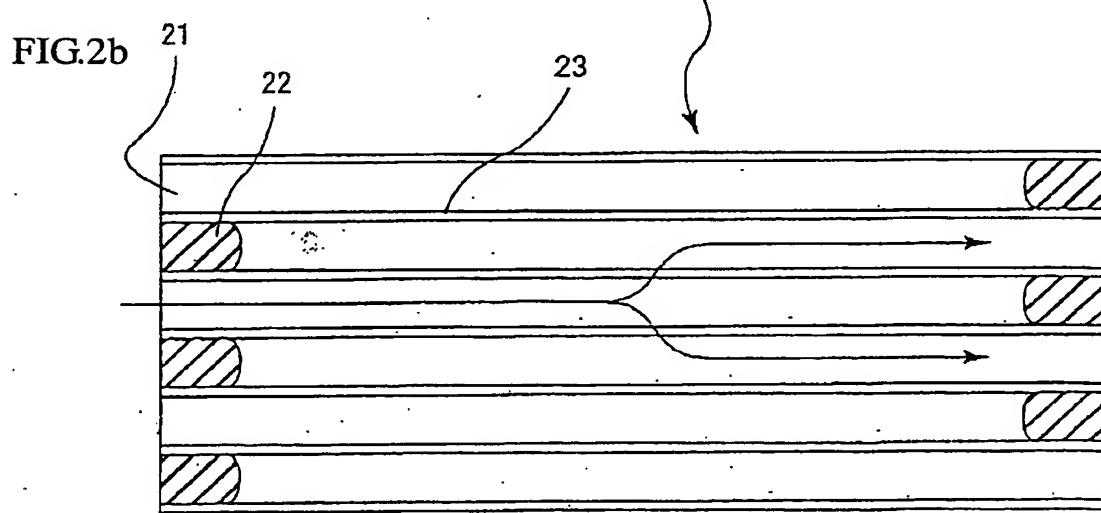
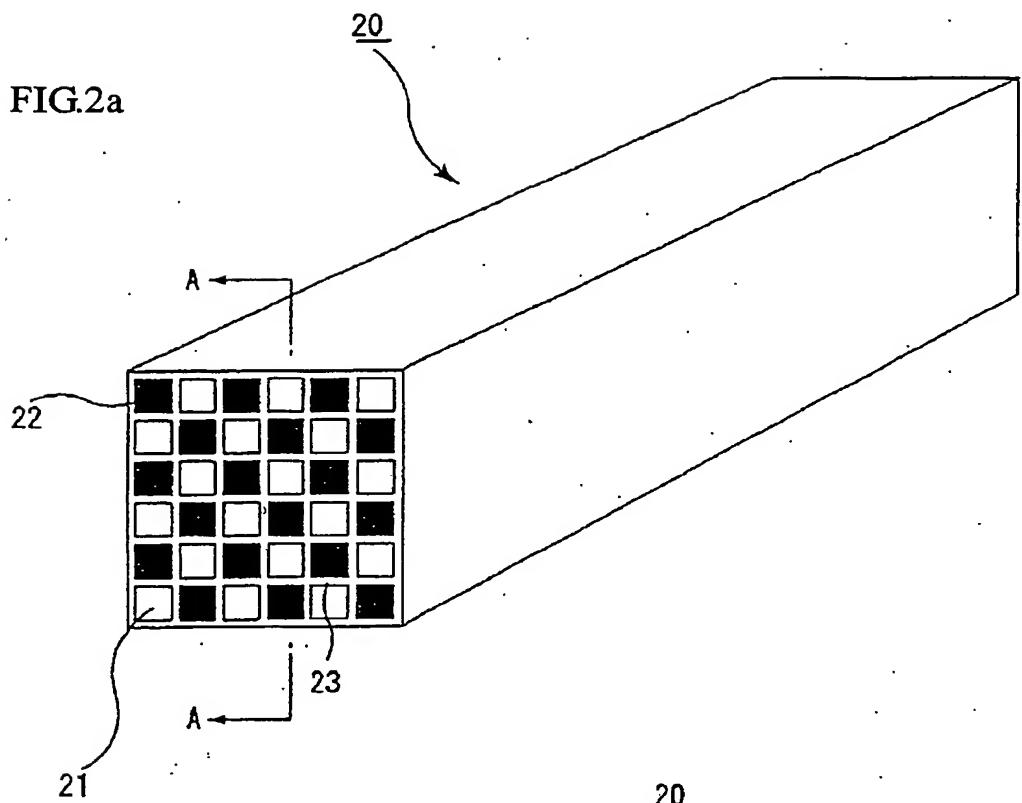
5. 前記セラミック粒子は、炭化珪素であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のハニカム構造体。

6. 前記結晶質シリコンは、X線回折におけるSiのピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅が 0.6° 以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載に記載のハニカム構造体。

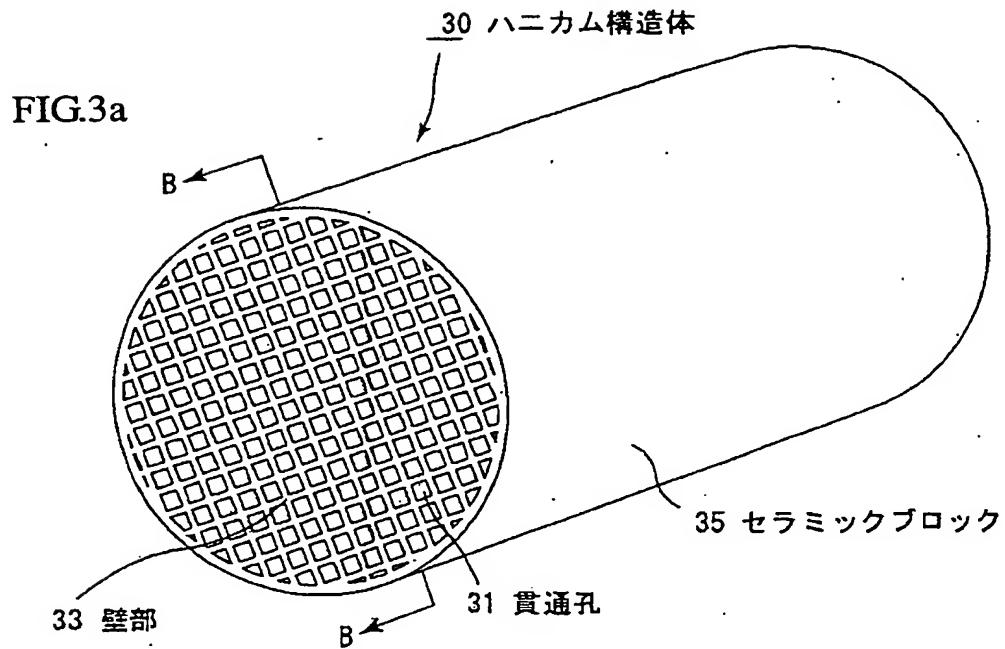
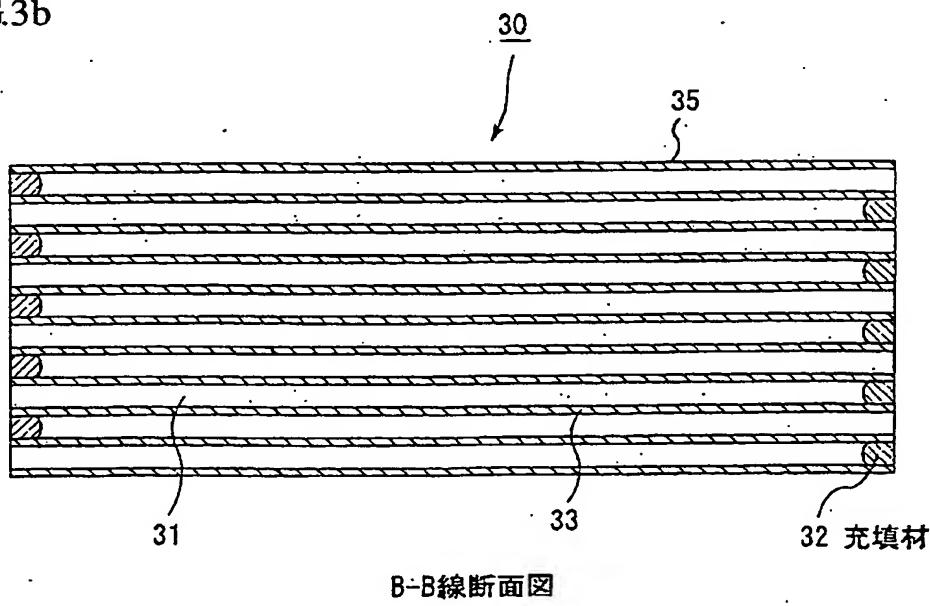
7. 前記結晶質シリコンは、X線回折におけるSiのピーク($2\theta = 28^\circ$ 付近)の半値幅が 0.1° 以上であることを特徴とする請求項6に記載のハニカム構造体。

FIG.1





A-A線断面図

**FIG.3b**

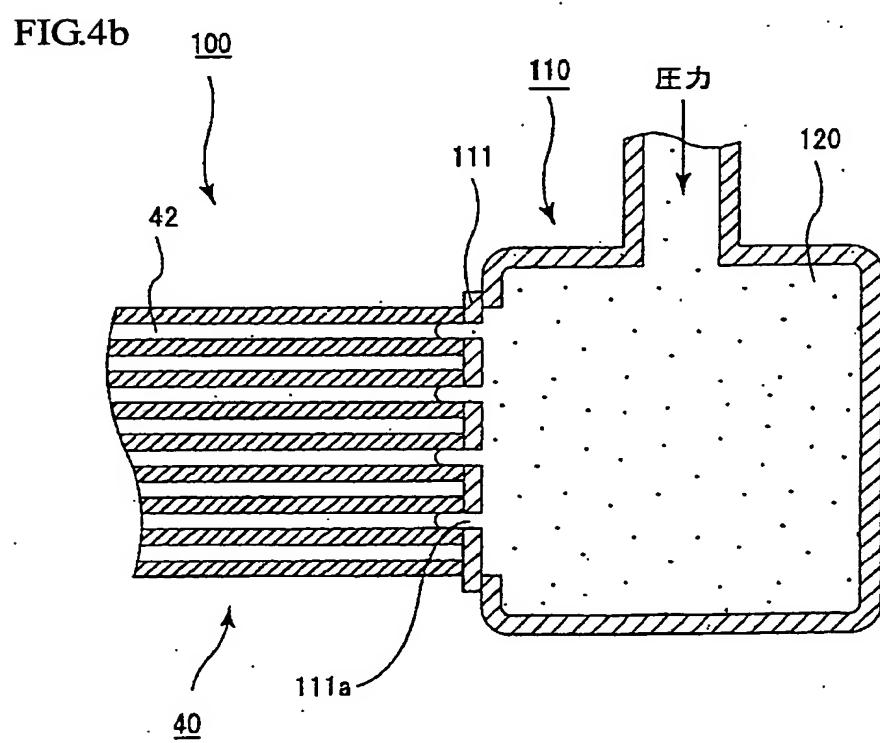
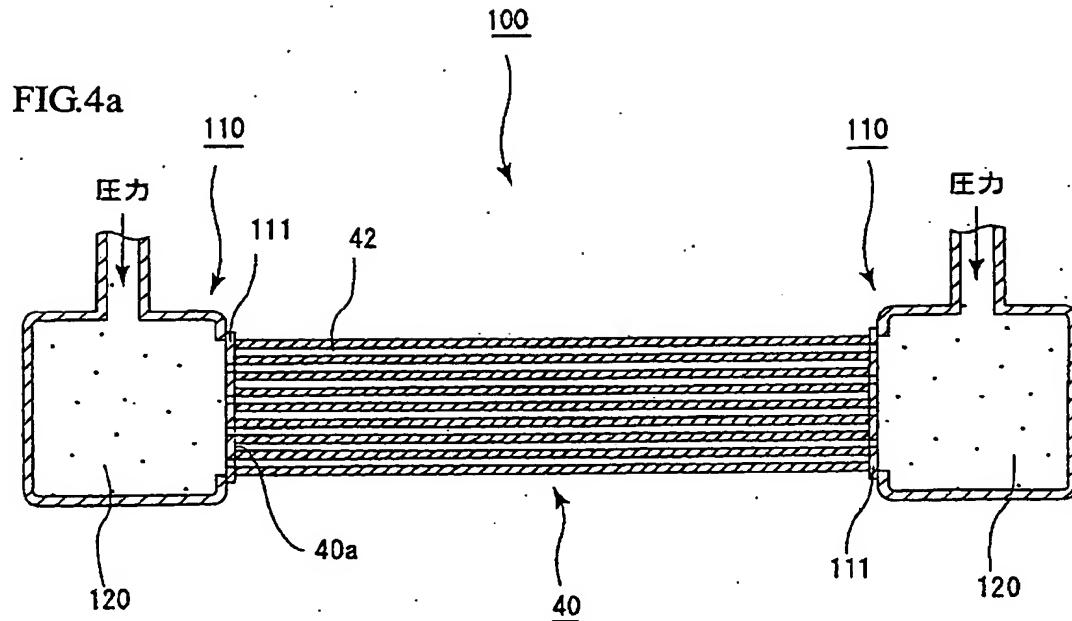


FIG.5

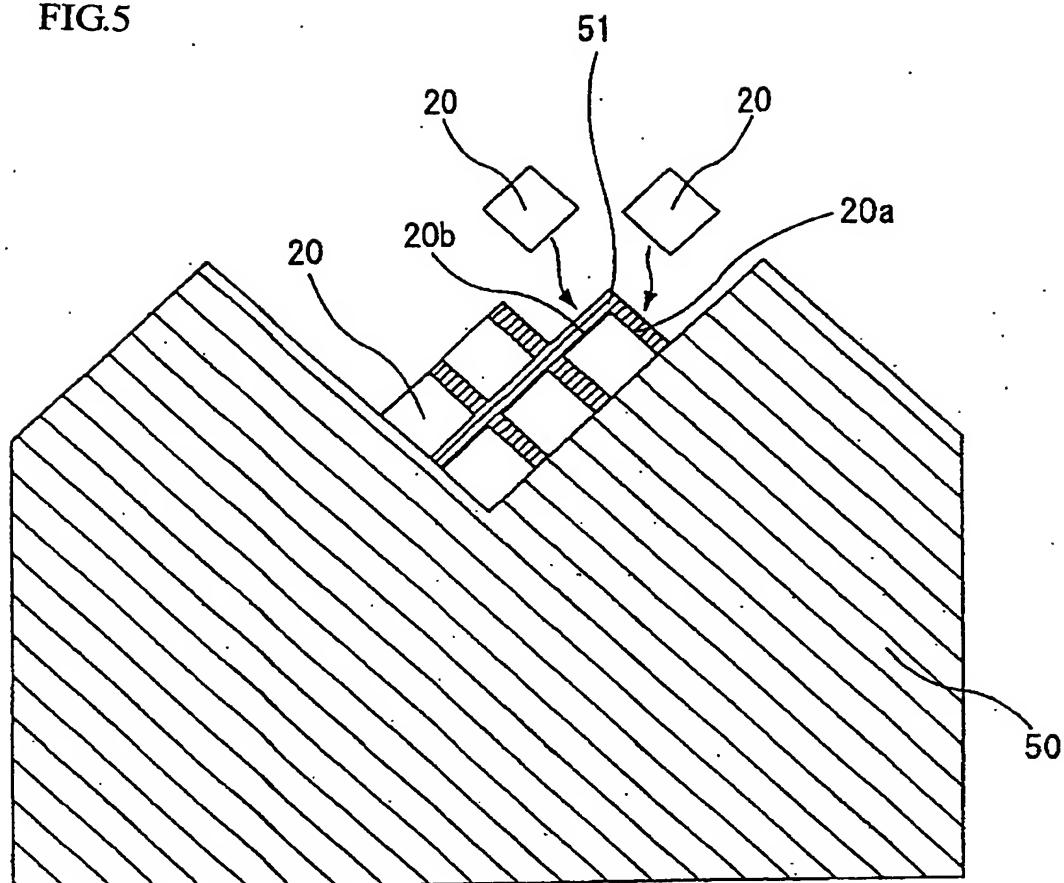


FIG.6

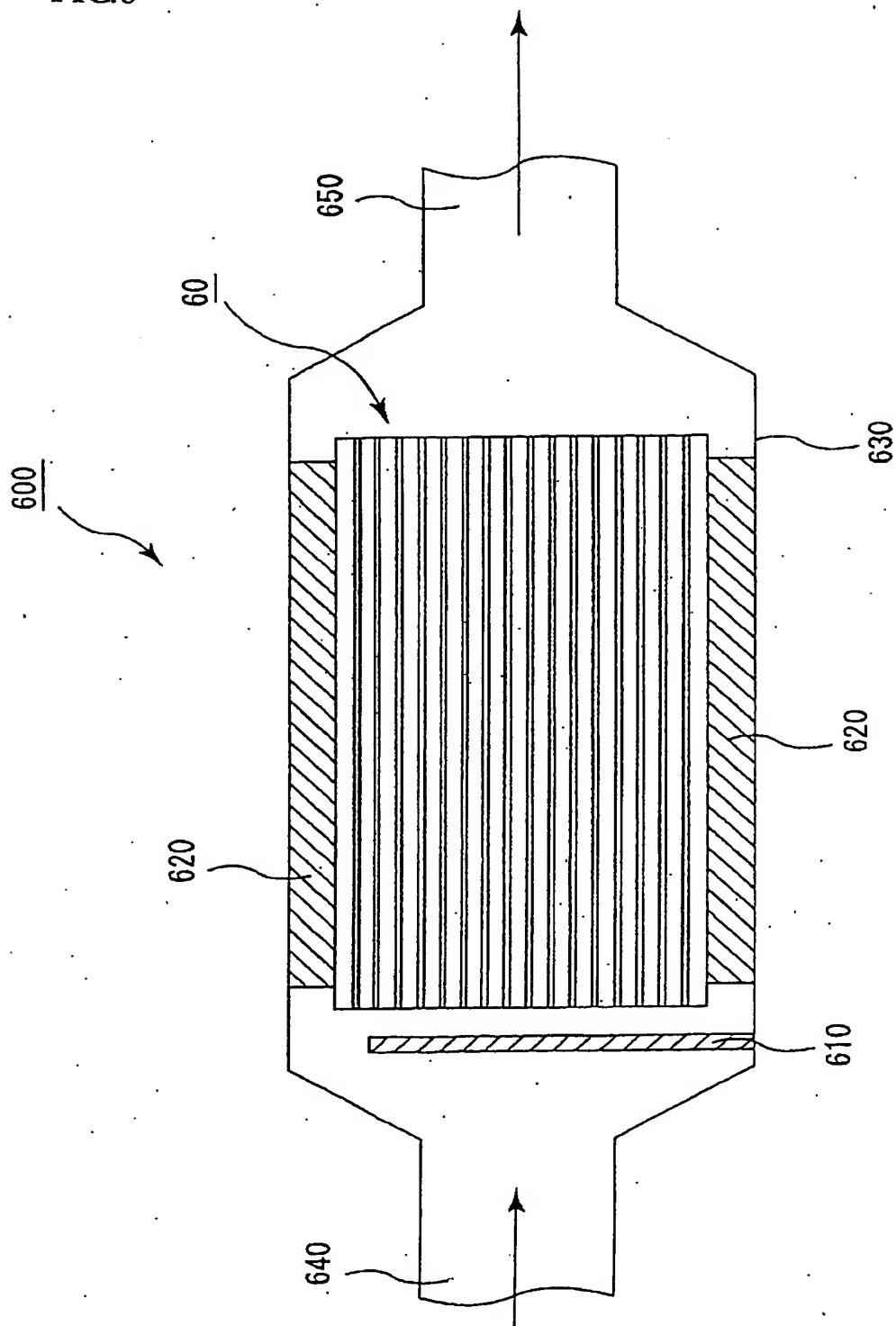


FIG.7

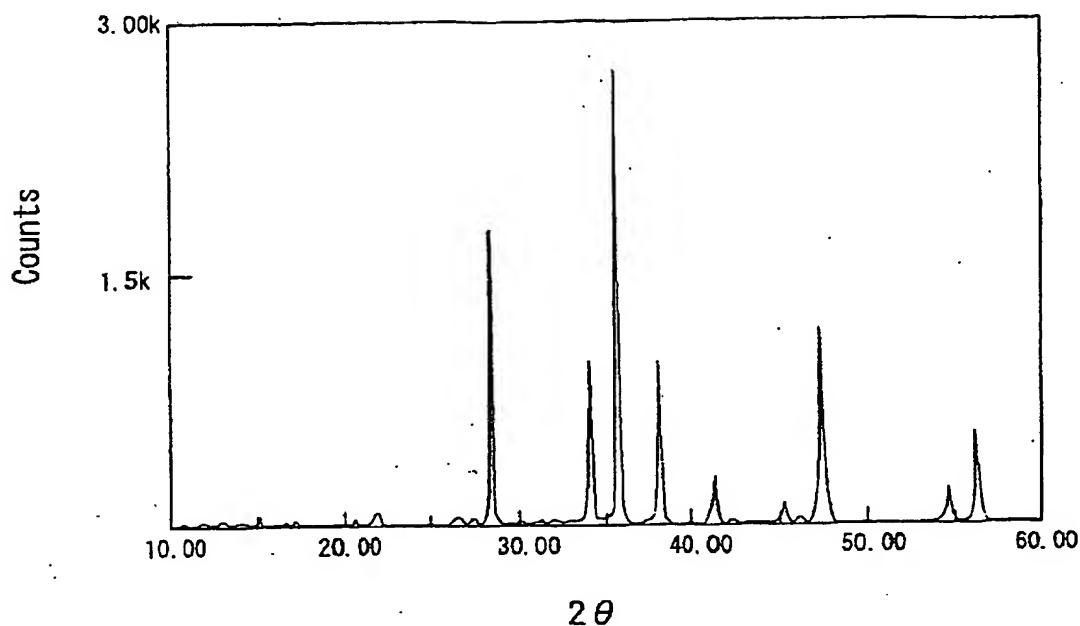
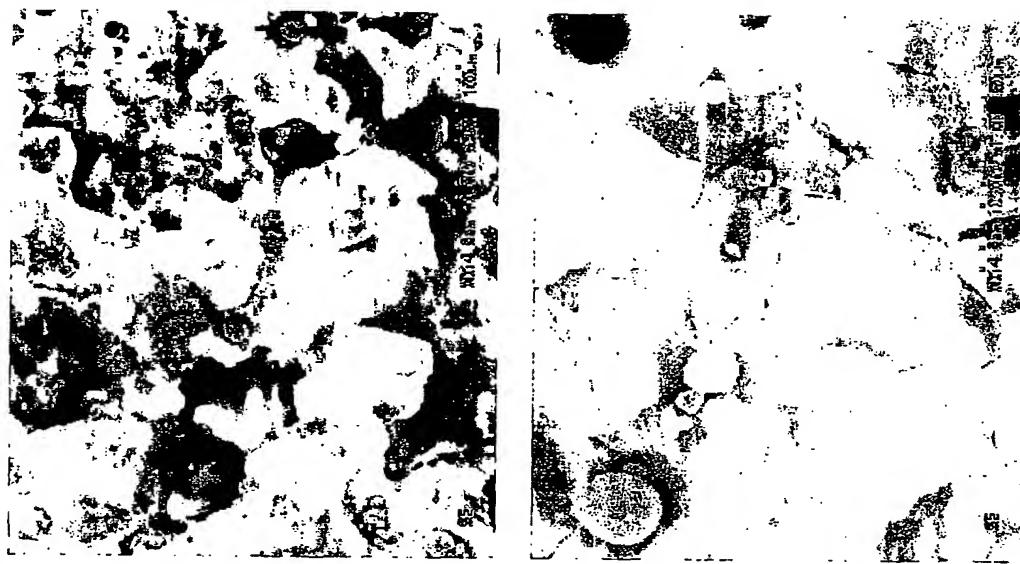


FIG.8a
FIG.8b



350倍

1000倍
Si

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C04B35/565, B01D39/20, B01D46/00, B01J32/00, B01J35/04,
C04B38/00, F01N3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C04B35/565, B01D39/20, B01D46/00, B01J32/00, B01J35/04,
C04B38/00, F01N3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	JP 2003-146763 A (Corning Inc.), 21 May, 2003 (21.05.03), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1-7
Y	JP 2002-37673 A (Ibiden Co., Ltd.), 06 February, 2002 (06.02.02), Par. Nos. [0041] to [0047]; Figs. 4 to 5 (Family: none)	1-7
Y	JP 2001-97777 A (Ibiden Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Par. Nos. [0020] to [0021], [0051] to [0052]; Figs. 3, 7 (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 11 November, 2003 (11.11.03)	Date of mailing of the international search report 25 November, 2003 (25.11.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP03/12841**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-273131 A (Ibiden Co., Ltd.), 24 September, 2002 (24.09.02), Par. Nos. [0051] to [0058]; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C04B 35/565, B01D 39/20, B01D 46/00, B01J 32/00
B01J 35/04, C04B 38/00, F01N 3/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' C04B 35/565, B01D 39/20, B01D 46/00, B01J 32/00
B01J 35/04, C04B 38/00, F01N 3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P Y	J P 2003-146763 A (コーニング インコーポレイテッド) 2003. 05. 21, 特許請求の範囲, [0010] (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 2002-37673 A (イビデン株式会社) 2002. 02. 06, [0041] - [0047], 第4-5図 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 2001-97777 A (イビデン株式会社) 2001. 04. 10, [0020] - [0021], [0051] - [0052]	1-7

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 11.11.03	国際調査報告の発送日 25.11.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 村守 宏文  電話番号 03-3581-1101 内線 6793

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	52] , 第3図, 第7図 (ファミリーなし) JP 2002-273131 A (イビデン株式会社) 2002.09.24, [0051] - [0058] , 第1-3図 (ファミリーなし)	1-7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.